

Rec'd PCT/PTO 16 MAY 2005

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

REC'D 14 MAY 2004

WIPO

PCT

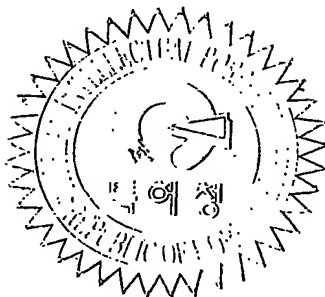
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0004453
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 23일
Date of Application JAN 23, 2003

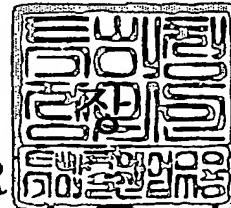
출원인 : 대한민국(전남대학교총장)
Applicant(s) CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY



2004 년 04 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	출원인 변경 신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.01.13
【구명의인(양도인)】	
【성명】	서곤
【출원인코드】	4-1998-016257-4
【사건과의 관계】	출원인
【신명의인(양수인)】	
【명칭】	대한민국 (전남대학교총장)
【출원인코드】	2-1999-901983-7
【대리인】	
【성명】	신용길
【대리인코드】	9-1998-000266-2
【포괄위임등록번호】	2000-059280-9
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0004453
【출원일자】	2003.01.23
【심사청구일자】	2003.01.23
【발명의 명칭】	고무 조성물의 인장강도를 향상시키는 동지실리카 및 그의 제조방법
【변경원인】	전부양도
【취지】	특허법 제38조제4항·실용신안법 제20조·의장법 제24조 및 상표법 제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다. 대리인 신용길 (인)
【수수료】	13,000 원
【첨부서류】	1. 위임장_1통 2. 양도증_1통 3. 인감증명서_1통

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.01.23
【발명의 명칭】 고무 조성물의 인장강도를 향상시키는 동지 실리카 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】 NETWORKED SILICA FOR ENHANCING TENSILE STRENGTH OF RUBBER COMPOUND DRASTICALLY, AND THE PROCESS THEREOF
【출원인】
【성명】 서곤
【출원인코드】 4-1998-016257-4
【대리인】
【성명】 신용길
【대리인코드】 9-1998-000266-2
【발명자】
【성명】 서곤
【출원인코드】 4-1998-016257-4
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 신용길 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 20 면 20,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 5 항 269,000 원
【합계】 318,000 원
【감면사유】 개인 (70%감면)
【감면후 수수료】 95,400 원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 실리카 표면의 실라놀기를 유기 실란으로 처리하여 실리카 알갱이를 서로 결합시켜 제조한 등지 실리카 및 그의 제조방법이다. 본 발명에 설명된 방법으로 제조한 등지 실리카를 고무에 첨가하면 고무의 모듈러스는 조금 증가되면서도 인장강도와 신율은 크게 향상된다. 또 등지 실리카는 분산성이 우수하여 소량 첨가하여도 보강 효과가 크게 나타나며, 가황촉진제 등 고무 첨가제를 흡착하지 않아서 배합고무의 경제성을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

고무 조성물의 인장강도를 향상시키는 등지 실리카 및 그의 제조방법 {NETWORKED SILICA FOR ENHANCING TENSILE STRENGTH OF RUBBER COMPOUND DRASTICALLY, AND THE PROCESS THEREOF}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실리카가 첨가된 배합고무의 단면 사진으로 실리카의 분산성 차이를 나타낸다. 등지 실리카가 배합된 고무에서는 실리카 덩어리를 볼 수 없어 실리카가 이상적으로 잘 배합되어 있다.

도 2는 유기 실란 처리 실리카 및 등지 실리카의 열중량 분석 결과이다.

도 3은 유기 실란 처리 실리카의 적외선 흡수 스펙트럼으로 관능기가 실리카에 결합되어 있음을 나타낸다.

도 4는 등지 실리카의 적외선 흡수 스펙트럼으로 탄소사슬이 안정하게 높은 온도로 가열하여도 안정하게 결합되어 있음을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 고무 조성물의 인장강도를 크게 향상시킬 수 있는 등지 실리카 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더 상세히는 실리카 표면에 발달된 실라놀기에 관능기를 가진 알콕시 실

란을 반응시켜 표면에 관능기를 도입한 후, 이를 다시 반응시켜 또는 탄소사슬 양끝에 디이소시아네이트, 염소, 에스테르기가 붙어있는 결합제를 실리카와 반응시켜 탄소사슬을 통해 실리카 알갱이가 3차원적인 망상구조로 가교 결합된 등지 실리카 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

3> 고무는 외부에서 힘을 가하면 변형되지만, 충격이 없어지면 원래 상태로 회복되는 탄성체이다. 이처럼 충격을 흡수할 수 있는 고무의 특성을 살려, 타이어, 콘베어, 벨트, 코드, 내진재, 신발 등 다양한 제품을 고무로 만든다. 고무는 가황반응중에 고무 분자의 이중결합이 황에 의해 가교되면서 큰 충격에도 견딜 수 있을 만큼 탄성이 크게 강화된다. 인장시험에서 고무 제품이 파열되는데 필요한 최대 힘을 인장강도(tensile strength: T.S.), 그 때까지 늘어난 정도를 신율(elongation at break: E. B.)라고 표시하여 정량적으로 탄성을 수치화한다. 늘어나는 성질이 중요하면 가교도를 낮추어 신율을 높이지만, 인장강도가 중요하면 가교도를 높여 고무의 망상구조를 치밀하게 만들어 탄성을 강화시킨다.

<7> 고무를 많이 가교시키면 인장강도는 강해지지만 딱딱해져서 쉽게 부서지므로, 가교정도의 향상만으로는 탄성을 증진시키는 데는 한계가 있어서 배합고무를 제조할 때 여러 종류의 충전제를 첨가한다. 타이어 제조용 고무는 부위에 따라 차이가 있으나 대체로 50phr 정도의 카본블랙을 충전제로 첨가하여 고무의 탄성 등 물성을 향상시킨다. 최근에는 카본블랙 외에도 실리카를 고무의 탄성 보강을 위해 충전제로 첨가한다. 카본블랙에 비해 실리카는 기계적으로 강하여 실리카 첨가로

고무의 탄성이 크게 향상되어 타이어의 연비가 높아진다. 이뿐 아니라 실리카는 열적으로나 기계적으로 안정하여 주행중 오염물질을 거의 배출하지 않아 환경오염 방지에도 기여한다. 이로 인해 최근 타이어 업계에서는 환경 친화적인 충전제로 실리카 첨가량을 더욱 늘리고 있다. 특히 타이어의 트레드에 실리카를 첨가하면 회전저항 성능과 젖음 미끄럼 방지 기능이 향상된다. 기존의 대표적 보강제인 카본블랙의 첨가량에 따라 이 두 성질은 반대 방향으로 변하여 카본블랙만을 첨가하여 이들 성질을 최적화하기 어려우나, 실리카를 첨가했을 때는 두 성능을 같이 향상시킬 수 있어 카본블랙 첨가량의 상당 부분이 실리카로 대체되고 있다. 더욱이 실리카는 카본블랙과 달리 흰색이기 때문에 안료를 첨가하여 고무 제품의 색깔을 조절할 수 있어, 색상 도입에 따른 고무 제품의 부가가치 제고도 가능하므로 실리카 충전제의 사용량이 더욱 증가되고 있다.

<8> 실리카는 이처럼 충전제로서 장점이 많은데도 불구하고 무기물질이어서 유기물질인 고무와 잘 섞이지 않아 첨가량을 늘리기가 어렵다. 실리카의 충전제로서 탄성 보강 효과가 극대화하려면 첨가된 실리카 모두가 알맹이 상태로 흩어져 고무 내에 잘 분산되어야 하나, 고무 분자는 매우 크고 불균일하며 유동성이 낮아서 무기물질인 실리카와 잘 혼합되지 않는다. 이로 인해 고무에 실리카 충전제를 첨가하여 혼합하기가 어렵고 시간도 많이 소요되어 고무 제품의 생산성 향상에 걸림돌이 되고 있다. 극단적인 경우 실리카의 분산성이 나쁘면 탄성을 강화하기 위해 첨가한 실리카로 인해 도리어 고무의 물성이 나빠질 수도 있다.

<9> 실리카의 분산성을 향상시키기 위해서 실리카 표면에 유기물을 피복시켜, 유

기물끼리 친화력으로 실리카 알갱이가 고무와 잘 섞이도록 유도한다. 실리카에 피복된 유기물에 고무와 결합할 수 있는 관능기가 있으면 실리카와 고무가 서로 결합하므로 분산성이 향상되고 보강재로서 성능도 강화될 수 있다. 이런 의도에서 양끝에 실리카 표면의 실라놀기와 반응할 수 있는 알콕시 실란 관능기가 있고, 이 관능기 사이에 황화물 결합이 있는 물질을 실리카의 결합제(coupling reagent)로 고무에 첨가한다. 알콕시 실란이 실리카 표면의 실라놀기와 반응하면 알코올이 생성되면서 알콕시기는 제거되고 실란은 실리카 표면의 극성 관능기와 결합한다. 실리카 표면이 유기물로 피복되면 유기물인 고무와 실리카의 친화력이 향상된다. 실란 관능기사이의 황화물 결합이 가황반응중 분해되어 고무의 이중결합과 결합되면 실리카 알갱이와 고무 분자가 화학결합을 통해 직접 결합되므로 보강재 효과가 극대화된다. 나아가 실리카 알갱이와 알갱이가 결합제에 의해 연결되어 고무 분자가 그 사이에 끼어 있으면, 고무의 파열에 대한 저항이 커져서 인장강도도 크게 증대될 수 있다.

10> 그러나, 현재는 고무 배합중에 결합제를 첨가하므로 결합제는 가황반응중에 실리카나 고무와 반응하게 된다. 따라서 첨가한 결합제가 모두 실리카나 고무와 반응하지 않아 첨가된 결합제중에서 고무의 인장강도 향상에 기여하는 양은 그리 많지 않다. 이뿐 아니라 결합제가 실리카나 고무와 반응하여 결합되어 있어도 결합방법이 매우 다양하여 결합제로서 효과를 나타내는 데에 한계가 있다. 결합제를 다리로 해서 실리카와 고무가 직접 결합되면 인장강도가 커지기도 하지만, 인장강도와 함께 고무의 모듈러스 역시 커져서 탄성체로서 성능은 저하된다. 배합과정에서는 열이 발생하여 온도가 필연적으로 높아진다. 그러나 온도가 170℃보다 높아지면 유기실란 결합제가 분해되면서 가황반응을 진행시킬 수 있는 황 라디칼을 생성한다. 이러한 이유로 결합제가 첨가된 고무는 배합과정에서 온도가 170℃보다 높아지지 않도록 매우 조심한다. 이처럼 결합제는 실리카가 첨가된 고무의 인장강도 향상에는 효과적이나 단점도 많다. 그러나

결합제를 첨가하면 실리카가 첨가된 고무 조성물의 인장강도가 높아지고 실리카의 분산도가 좋아져서 고무 제품의 물성과 충격에 대한 안전성이 크게 향상되기 때문에, 결합제가 고가이고 사용에 제한이 많음에도 불구하고 타이어의 카카스나 벨트처럼 인장강도가 커야 하고 안정성이 강조되는 부분의 고무 조성물이나 엔진 지지체 등 고도의 충격 안정성이 요구되는 특수 제품에는 결합제를 다량 사용하고 있다.

- 11> 타이어는 주행중 발생하는 열로 인해 첨가한 물질의 일부가 휘발되고, 마찰로 인해 미세 조각이 방출되므로 제조 원료의 유해성 여부가 매우 중요하다. 이로 인해 타이어의 배합고무에는 유해물질의 배출이 우려되는 카본블랙보다는 화학적으로 안정하고 무해한 실리카의 사용이 권장되고 있다. 또 기계적 보강 효과를 극대화시켜 타이어의 연비를 향상시키고 타이어에서 배출되는 물질뿐 아니라 배기가스 등 주행중 발생하는 오염물질의 배출도 억제하기 위해 실리카 배합량을 증대시키고 있다. 이처럼 실리카의 첨가량 증대는 카본블랙을 사용할 때 우려되는 오염물질의 배출을 줄일 수 있는 측면에서 매우 바람직하지만, 실리카 표면의 극성 관능기에 가황촉진제나 황성화제 등이 일부 포획된다. 흡착되어 기능을 상실하는 첨가제를 보상하기 위해 실제로는 이들의 첨가량을 상향 설정한다. 첨가제의 과다 사용으로 원재료 비용이 많아지고, 미반응 첨가제의 유출로 환경오염을 유발할 수 있어 실리카에 다른 첨가제가 흡착되지 않도록 실리카 표면의 물리화학적 성질을 조절해야 한다.

- 12> 이런 점을 종합하면 실리카의 배합량을 증대시켜 실리카의 충전제로서 기능을 극대화시키면서도, 실리카의 첨가에 따른 부작용은 최소화시켜야 실리카 첨가로 인한 효과를 최대화할 수 있다. 특히 실리카 배합량이 많아졌을 때 야기되는 실리카의 분산성 저하, 가황촉진제와 황성화제가 실리카에 흡착되어 이들 첨가량을 상향 조정하는 데 따른 비용 증대를 반드시 해소하여야 한다. 실리카 첨가량이 많아져 분산성이 크게 저하되면 실리카 첨가로 인장강도가 도리어

낮아질 수 있고, 실리카와 고무의 직접 결합에 기인한 모듈러스의 상승은 고무 제품의 충격 흡수 기능을 크게 저하시킬 뿐 아니라 충격에 의한 파손도 우려된다. 결합제의 사용으로 실리카의 분산성을 일부 개선할 수 있으나, 고무 첨가제의 활성 상실이나 이들의 분해에 기인한 조기 가황 등을 원칙적으로 배제하지 못한다. 이러한 실리카 첨가로 인한 문제점은 고무 제품의 성능을 떨어뜨리고 가격은 반대로 상승시켜 실리카 첨가로 인한 긍정적인 효과를 상쇄할 수도 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

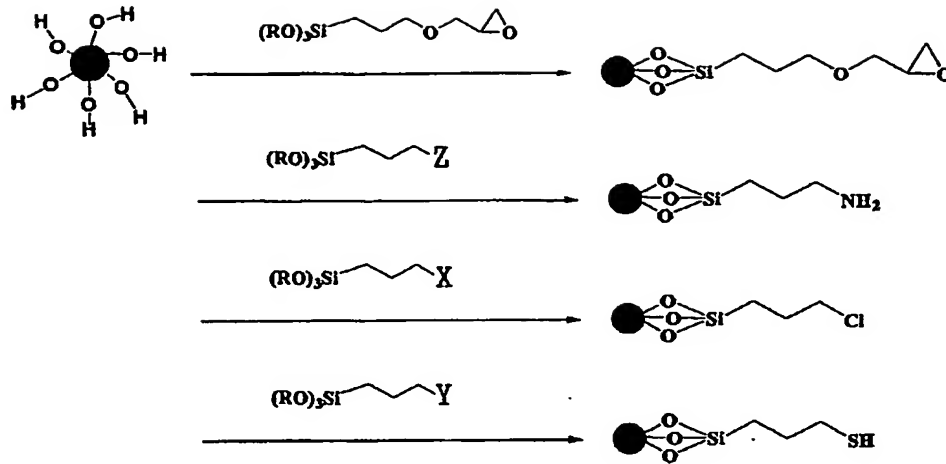
- 13> 이러한 문제점에도 불구하고 고무 제품의 인장강도 향상, 색상 등 기능 부여, 환경오염 방지 측면에서 실리카의 충전제로서 사용량은 계속 증대되고 있으며, 앞으로 첨가량은 더 많아 지리라 전망된다. 그러나 앞에서 서술한 바와 같이 실리카 첨가량이 많아짐에 따라 실리카 충전제의 사용으로 유발되는 문제점도 더욱 심각해질 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 본 발명에서는 실리카를 미리 유기물과 반응시켜 극성 관능기를 줄여 표면 실라놀기에 의한 가황촉진제 등 고무첨가제의 흡착을 억제하고, 고무와 실리카의 직접 결합을 방지하여 모듈러스 증가를 방지하며, 실리카 알갱이를 적당한 간격으로 결합시켜서 이들 사이에 고무 분자가 끼어들어 서로 엉킴으로 고무의 인장강도를 높이는 등지 실리카(networked silica)를 개발하였다. 이와 함께 실리카 표면에 결합된 유기물과 고무의 친화력을 증대시켜서 고무에 대한 실리카의 분산성을 향상시켜서 충전제로서 기능을 극대화하였다. 즉, 실리카 첨가에 따른 긍정적인 기능은 더욱 향상시키고, 부정적인 효과는 최소화할 수 있도록 실리카 알갱이끼리 미리 가교시켜 3차원 망상구조를 이룬 등지 실리카를 제조하였다. 실리카 알갱이 사이에 형성된 공간에 고무 분자가 침투하여 실리카 알갱이와 고무 분자가 서로 3차원 상태로 꼬이게 되므로 등지 실

리카 첨가로 고무의 인장강도는 크게 증가되나, 고무 분자와 실리카가 직접 결합하지 않으므로 모듈러스의 증가는 최소화한다. 이뿐 아니라 실리카 표면의 극성 실라놀기는 실란과 반응하여 없어지므로, 가황촉진제나 활성화제 등이 등지 실리카에는 흡착되지 않기 때문에 등지 실리카를 많이 첨가하여도 가황촉진제나 활성화제 등을 과다하게 넣어주지 않아도 된다. 실리카 알갱이가 적당한 거리를 두고 탄소사슬로 결합되어 있어 망상구조를 이루고 있는 등지 실리카를 고무에 첨가하면 고무 제품의 인장강도 등 물성은 놀랄 만큼 향상되면서도 모듈러스는 조금밖에 증가하지 않는다. 또 실리카를 사용할 때는 일반적으로 첨가제의 배합량을 늘려야 하지만, 등지 실리카를 사용하면 표면의 극성 관능기 대부분이 이미 실란과 반응하여 차폐되었기 때문에 가황촉진제 등 첨가제를 흡착하지 않아 첨가제 비용을 절감할 수 있고 유해물질 배출을 최소화하여 환경오염 방지에도 크게 기여할 수 있다.

【발명의 구성】

- 14> 실리카는 종류에 따라 차이가 있긴 하지만, 실리카 표면에는 실라놀기가 많이 발달되어 있다. 약한 산성을 띄는 실라놀기로부터 거의 중성인 실라놀기까지 이들의 화학적 성질은 크게 다르지만, 실리카 표면의 실라놀기 대부분은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 알콕시 실란과 쉽게 반응하므로 실란이 실리카 표면에 결합될 수 있다.

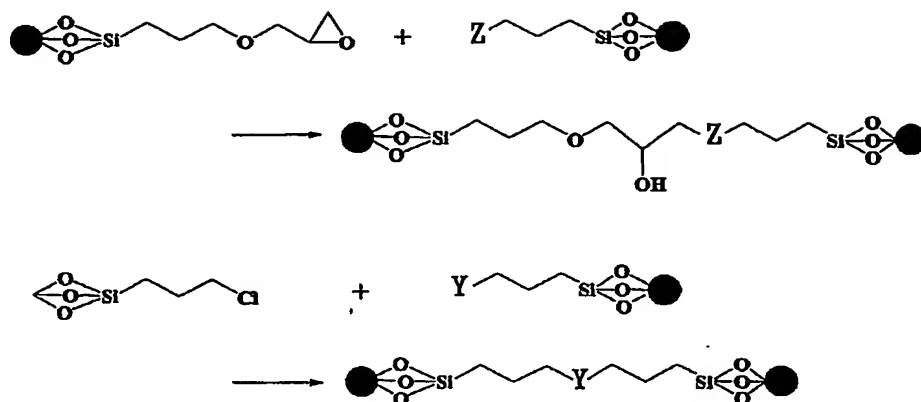
- 15> [반응식 1]



- 17> (상기 식중, 구는 실리카 알갱이를 나타내고,
- 18> Z는 아민기, 이민기 또는 이소시아네이트기를 나타내고,
- 19> X는 할로젠 원자를 나타내며,
- 20> Y는 티올 또는 히드록시기를 나타낸다.)
- 21> 메톡시 실란에서는 메탄올이, 에톡시 실란에서는 에탄올이 생성되면서 실란이 실리카에 결합한다. 알콕시 실란의 알콕시기 반대편에 에폭시기가 있으면 아민기 또는 이민기가 있는 물질과 결합할 수 있어, 에폭시기가 붙어 있는 실리카와 아민기 또는 이민기가 붙어 있는 실리카를 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 결합시키면 실리카 알갱이를 일정한 간격을 두고 결합시킬 수 있다. 에폭시기와 아민 외에도 할로젠 원자와 티올 또는 히드록시가 붙은 실란으로도 실리카 알갱이를 결합시킬 수 있다.

<22> [반응식 2]

23>



24> 상기 실란이 결합된 실리카를 서로 반응시켜서 3차원적으로 결합시키면 하기 반응식 3에 나타난 등지 실리카가 얻어진다.

25> (상기 식중, A와 B는 결합 가능한 관능기를 나타내며, n과 m은 실란 결합된 실리카의 반응 비율을 나타낸다.

26> 실라놀기에 결합된 유기 관능기끼리 서로 반응하여 띄엄띄엄 실리카 알갱이는 떨어져 있고, 이들 사이는 유기물 결합으로 연결되어 있다. 실리카 표면의 극성 관능기가 실란과 반응하여 없어지고 실리카 알갱이는 서로 결합되어 있다. 실란에 결합되어 있는 유기물의 탄소사슬 길이와 실란의 결합량을 조절하면 등지 실리카의 가교 정도와 실리카 알갱이 사이의 평균 거리를 조절할 수 있다. 상기에서 할로젠원자란, 불소, 염소, 브롬원자를 들 수 있으며, 염소원자가 바람직하다.

27> 가교된 등지 실리카는 표면이 유기물로 덮여 있어 고무와 잘 배합되므로 분산성이 크게 향상된다. 뿐만 아니라 나무가지처럼 가교된 결합사이로 용융된 고무 분자가 침투하여 실리카 알갱이와 고무 분자가 이상적으로 꼬이게 되어 실리카의 물성 보강 효과가 극대화된다. 더욱이 고무 분자와 실리카는 직접 결합하지 않으므로 모듈러스는 크게 증가되지 않으면서도 인장강도는 크게 향상될 수 있어, 고무의 인장강도 증진용 충전제로서 성능이 매우 탁월하다. 미리 가

교된 등지 실리카를 제조하여 고무에 배합하면 가황반응에서 실리카와 반응하는 결합제와 달리, 넣어준 실란이 모두 실리카와 결합되어 있어 실란 사용량이 작아서, 결합제 첨가시보다 적은 양으로 원하는 보강 효과를 얻을 수 있으며 실란 사용량이 줄어들어 제조비용도 절감된다. 이뿐 아니라 실리카 표면에 고무 첨가제가 흡착되는데 따른 손실을 보충하기 위해 가황촉진제나 활성화제 등 고무 첨가제를 과다하게 첨가하지 않아도 되는 장점도 있다. 이러한 첨가제의 비용 절감에 따라 고무 제품의 제조가격을 낮출 수 있고 또 첨가제를 필요 이상으로 넣지 않으므로 반응하지 않은 첨가제가 주행중 방출되는 데 따른 환경오염도 등지 실리카를 사용하여 방지할 수 있다.

28> 상기에 기재된 관능기는 예시적인 것이지 기재된 관능기에 한정되는 것은 아니다.

29> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

30> 실시예 1.

31> 바닥이 둥근 플라스크에 톨루엔 500ml를 넣고 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란

(3-glycidyloxypropyltriethoxy silane: gPTS) 24g을 녹인 후, 표면에 실라놀기가 많이 발달한 실리카(로디아 제오실 175) 50g을 넣었다. 환류 가열장치에 연결하여 110℃에서 24시간 가열하여 실란과 실리카 표면의 실라놀기를 반응시켰다. 냉각하고, 톨루엔으로 세척한 후 100℃에서 12시간동안 건조하였다. 같은 방법으로 3-아미노프로필트리에톡시 실란

(3-aminopropyltriethoxy silane: APTS), 3-메캅토프로필트리에톡시 실란

(3-mercaptopropyltriethoxy silane: MPTS), 3-염화프로필트리에톡시 실란

(3-chloropropyltriethoxy silane: CPTS)이 표면에 담지된 실리카도 제조하였다. 결합된 실란의 종류에 따라 실란 결합 실리카를 실란의 이름 뒤에 실리카의 약자 SIL을 붙여서 GPTS-SIL, APTS-SIL, MPTS-SIL, CPTS-SIL 등으로 표기하였다. 결합된 실란의 양은 실란의 탄소와 수소가 공기중에서 연소되어 제거된다는 점을 이용하여 공기중의 열중량 분석으로 결정하였다. 위에 설명한 방법대로 제조한 실란 결합 실리카에는 GPTS-SIL에는 유기물이 1.2mmol/g, APTS-SIL에는 1.5mmol/g, MPTS-SIL에는 0.7mmol/g, CPTS-SIL에는 0.5mmol/g이 담지되어 있다.

32> 에폭시기가 아민기와 반응하면 고리가 풀리면서 서로 결합한다. GPTS-SIL 50g과 APTS-SIL 50g을 톨루엔에 넣어 반응시키면 등지 실리카가 100g 얻어진다. 또한, MPTS-SIL과 GPTS-SIL을 반응시키거나, APTS-SIL과 GPTS-SIL을 반응시켜도 실리카 알갱이가 서로 가교된 등지 실리카를 제조할 수 있다. GPTS-SIL과 CPTS-SIL을 반응시키면 HCl이 제거되면서 공유결합이 생성되어 실리카 알갱이를 서로 결합시킬 수 있다.

33> 도 2에 실리카, 유기 실란으로 표면 처리한 실리카, 추가 반응시켜 제조한 등지 실리카의 열중량 분석 결과를 나타냈다. 실리카에서는 100℃ 근처에서 물이 탈착되고 온도가 높아져도 추가 질량 감소는 없다. 이에 비해 유기 실란으로 처리한 GPTS-SIL에서는 250℃ 근처에서 질량 감소가 나타나며, 등지 실리카에서는 질량 감소 폭이 크다. 공기 흐름 중에서 그랬기 때문에 유기물이 연소되면서 나타나는 질량 감소이므로 이 결과에서 바로 유기물의 담지량을 결정할 수 있다.

34> 아민 관능기가 탄소사슬의 양끝에 결합된 헥산디아민(*n*-hexane diamine)을 사용하여도 등지 실리카를 만들 수 있다. GPTS-SIL과 헥산디아민을 반응시키면 에폭시기와 아민 관능기가 반응하여 공유결합을 형성한다. 헥산디아민의 양끝 아민 관능기가 다른 실리카 알갱이 표면에 결합된 에폭시기와 반응하므로 탄소사슬이 긴 등지 실리카를 만들 수 있다.

- ▷ 이소시아네이트기가 탄소사슬 양끝에 달린 디이소시아네이트는 실란으로 처리하지 않은 실리카와 반응시켜 바로 등지 실리카를 만들 수 있다. 이소시아네이트기는 실리카 표면의 실라놀기와 반응하여 직접 결합되기 때문에 한 차례 반응으로 등지 실리카를 제조할 수 있다. 같은 방법으로 염소가 양끝에 달린 탄화수소로도 한 차례 반응으로 등지 실리카를 제조할 수 있다. 대신 반응성이 약하여 반응온도를 높이거나 오랫동안 반응시켜야 한다.
- ▷ 실란의 결합과 이들로부터 등지 실리카의 제조는 앞에서 언급한 바와 같이 열중량 분석으로 결합량을, 적외선 흡수 분광기로는 결합 상태를 유추할 수 있다.
- ▷ 도 3에 실란이 결합된 실리카의 적외선 흡수 스펙트럼을 보였다. 결합제로 사용한 에폭시기, 아민, 염소, 이소시아네이트 등을 실리카 표면의 실라놀기와 반응시켜 얻은 표면 처리 실리카의 특성을 보여준다. 파수가 $2,800\sim 3,100\text{ cm}^{-1}$ 인 영역에서 탄수화물의 흡수밴드가 나타난다. 동시에 아민이나 카르보닐 등 특정 관능기의 흡수밴드도 같이 나타난다. 이들 탄소사슬 흡수밴드는 물질에 따라 차이가 있으나 대략 200°C 이내에서는 모두 안정하였다. GPTS-SIL과 APTS-SIL을 반응시켜 제조한 등지 실리카와 GPTS-SIL과 MPTS-SIL을 반응시켜 제조한 등지 실리카의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 3에 보였다. 관능기가 서로 반응하여 결합되므로 이들 관능기의 흡수밴드는 약해지지만, 탄소사슬의 흡수밴드인 $2,800\sim 3,100\text{ cm}^{-1}$ 흡수밴드는 그대로 유지되어 있어 제대로 결합되었음을 보여준다. 더욱이 이들 탄소사슬 흡수밴드는 300°C 로 배기하면서 승온하여도 그대로 남아 있어 실란이 서로 반응하여 결합되므로 상당히 안정한 등지 실리카가 생성되었음을 확인해준다. 디이소시아네이트, 염소, 에스테르기로 결합시킨 등지 실리카도 비슷한 결과를 보여준다. 다만, 열적 안정성이 조금 낮아 200°C 근처에서부터 분해가 관찰된다

8> 실시예 2.

9> 등지 실리카의 보강 효과는 고무에 배합하여 가황한 후 조사한 물성 변화로부터 유추하였다. 고무는 내부교반 혼련기로 배합하였다. 용액중합 SBR을 넣고 1분간 혼련한 후, 실리카, 결합제, 공정유를 넣고 3분간 혼련하였다. 이어 산화아연과 스테아린산을 넣고 3분간 더 혼련한 후 150~160℃에서 고무를 뽑아내어 1차 배합고무를 제조하였다. 2차 배합은 110℃ 이하에서 조작하였다. 1차 배합고무를 1분간 혼련한 후 가황촉진제와 황을 넣고 3분간 더 혼련한 후 뽑아내어 배합고무로 사용하였다. 표 1에 보인 네 종류 배합고무는 기본 조성은 모두 같게 유지하면서 실리카, 결합제, 등지 실리카 함량만 조절하였다. RI-1 고무는 실리카를 넣지 않은 배합고무, RI-2 고무는 실리카만 넣은 배합고무, RI-3 고무는 실리카와 결합제를 같이 넣은 배합고무, RI-4 고무는 실리카와 결합제를 제하고 등지 실리카만 넣은 배합고무이다. 배합한 용액중합 SBR 고무는 유리전이온도가 -42℃이고, 분자량은 56만이며, 스티렌과 비닐 함량은 각각 31%와 30%이다.

40> 표 1에 GPTS(1.0)-SIL과 APTS(1.0)-SIL을 반응시켜 제조한 N-GA(1.0)-SIL등지 실리카를 첨가하여 배합한 고무조성물의 인장시험 결과를 정리하였다. 160℃에서 통상 사용하는 평판형 몰드에 배합고무를 넣고 고압 프레스를 이용하여 가황하여 물성 시험용 시편을 만들었다. 등지 실리카의 명칭에서 앞에 쓴 N은 등지(networked)의 뜻이고 g와 A는 실란의 약어 첫 글자를 나타내며, 괄호안의 숫자는 g당 담지된 실란의mmol 수이다. 즉 N-GA(1.0)-SIL 등지 실리카는 GPTS와 APTS가 g당 1.0mmol씩 결합된 실리카를 반응시켜 제조한 등지 실리카이다.

41> 표 1. 실리카 첨가 여부에 따른 고무 조성물의 물성 비교

12>

배 합 고 무	RI-1	RI-2	RI-3	RI-4
조성(phr)				
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5
산화아연	4.0	4.0	4.0	4.0
황	1.5	1.5	1.5	1.5
가황촉진제 ^b (CZ)	1.5	1.5	1.5	1.5
가황촉진제 ^c (DPG)	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아린산	2.0	2.0	2.0	2.0
실리카 ^d	-	13.0	13.0	-
결합제 ^e	-	-	1.0	-
등지 실리카 ^f	-	-	-	13.0

43>

가황성질				
최대토크(lb · in)	18.4	22.5	22.9	20.3
최소토크(lb · in)	5.9	7.8	7.2	8.9
t_{40} (분)	8.7	11.2	9.1	1.5
t_{90} (분)	10.7	12.9	10.9	4.8
공정성				
Mooney점도(lb · in)	34.0	42.0	41.0	74.0
t_{05} (분)	40.0	59.0	47.0	2.7
t_{35} (분)	52.0	72.0	60.0	4.7
인장성질				
경도(JIS A)	29.0	36.0	37.0	40.0
모듈러스(kg/cm ²)				
100%	6.4	7.7	8.7	7.8
300%	-	16.8	25.6	22.8
인장강도(kg/cm ²)	11.6	21.2	27.4	62.3
신율(%)	267.0	372.0	316.0	531.0
마모성질 PICO(g)	1.26	0.17	0.15	0.14

4> 상기 표중,

15> a : 용액중합 SBR(oil-extended S-SBR polymer, 기름 함량은 37.5 phr)

16> b : CZ(N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide)

17> c : DPG(N,N-diphenylguanidine)

18> d : Zeosil 175

19> e : si-69(Bis(triethoxysilly propyl)tetra sulfane: TESPT)

50> f : N-GA(1.0)-SIL

51> 실리카가 전혀 첨가되지 않은 RI-1 배합고무는 인장강도가 11.6kg/cm²으로 매우 낮으나, 실리카가 13phr 첨가된 RI-2 배합고무의 인장강도는 21.2kg/cm²으로 강해진다. 신율도 372%로 높아져서 실리카에 의한 보강 효과가 뚜렷이 나타난다. 실리카에 결합제를 넣어주면 보강 효과는 더 뚜렷해진다. 인장강도가 27.4kg/cm²으로 더 강해졌다. 그러나 300% 모듈러스는 실리카만 넣었을 때 16.8kg/cm²에 비해 25.6kg/cm²으로 더 높아지고 신율은 372%에서 316%로 낮아져서 탄성이 저하되었음을 보여준다. 이에 비해 등지 실리카를 첨가하면 300% 모듈러스는 실리카만 넣은 RI-2 배합고무의 16.8kg/cm²에서 22.8kg/cm²으로 조금밖에 높아지지 않은데 비해, 인장강도는 21.2kg/cm²에서 62.3kg/cm²으로 크게 높아졌다. 결합제와 실리카를 넣어준 RI-3 배합고무의 인장강도가 27.4kg/cm²인데 비해 등지 실리카를 넣은 RI-4 배합고무의 인장강도는 두 배 이상 높았다. 이와 함께 신율이 538%로 아주 높아 인장강도가 상당히 높아졌는데도 불구하고 고무의 탄성은 그대로 유지되고 있어서, 등지 실리카는 인장강도와 신율을 같이 향상시키는 이상적인 보강제로 평가된다.

2> 물성 외에도 등지 실리카를 배합한 고무에서는 실리카를 배합한 고무와 마찬가지로 마모성질도 크게 개선되었다. 실리카 첨가로 인한 긍정적인 효과는 그대로 유지되면서 모듈러스 증대 등 부정적인 효과는 상대적으로 크지 않았다.

3> 실시예 3.

4> 실리카의 물성 보강 효과는 실리카와 결합제의 첨가량에 따라 달라지므로 등지 실리카의 종류와 첨가량을 바꾸어 배합한 고무에서 인장강도의 향상 정도를 조사하여 표 2에 정리하였다. 실리카는 제오실 175이고, N-GA(1.0)-SIL은 GPTS(1.0)-SIL과 APTS(1.0)-SIL로 제조한 등지 실리카이고, N-GM(1.0)-SIL은 GPTS(1.0)-SIL과 MPTS-SIL로 제조한 등지 실리카이다. SBR 고무에 대한 실리카 첨가량을 10phr, 20phr, 40phr로 다르게 조절하여 배합고무를 만들었다. 산화아연, 황, 가황촉진제, 스테아린산, 지연제 첨가량은 표 1과 동일하므로 이들을 모두 모아 "첨가제 1"이라고 종합하여 표기하였다.

55> 표 2. 등지 실리카의 첨가량에 따른 SBR 고무의 물성 변화

배 합 고 무	RⅡ-1	RⅡ-2	RⅡ-3	RⅡ-4	RⅡ-5	RⅡ-6	RⅡ-7
조성(phr)							
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	-	10.0	20.0	40.0	-	-	-
등지 실리카 ^b	-	-	-	-	10.0	20.0	40.0
가황성질							
최대토크(lb · in)	17.7	19.7	22.7	30.6	19.1	21.5	28.9
최소토크(lb · in)	5.1	5.8	7.2	13.3	5.8	7.5	10.8
t_{40} (분)	9.9	10.5	11.9	11.5	3.6	2.1	3.9
t_{90} (분)	12.3	12.3	15.4	34.2	5.6	7.0	24.8
공정성							
Mooney점도(lb · in)	30.1	34.5	42.3	63.5	35.0	42.1	58.9
t_{65} (분)	40.7	50.4	65.5	58.3	15.1	5.7	4.7
t_{35} (분)	54.4	63.3	82.7	79.7	18.7	8.1	10.3
인장성질							
경도(JIS A)	31.0	32.0	37.0	51.0	34.0	39.0	50.0
모듈러스(kg/cm ²)							
100%	4.7	5.6	7.5	11.0	7.4	8.6	14.0
300%	10.0	13.0	17.0	27.0	23.0	24.0	44.0
인장강도(kg/cm ²)	10.9	24.5	40.3	108.0	38.9	82.4	181.0
신율(%)	329.0	471.0	549.0	751.0	431.0	630.0	699.0
마모성질 PICO(g)	1.028	0.277	0.121	0.081	0.260	0.106	0.065

57> 상기 표중,

58> a : 용액중합 SBR

59> b : N-GA(1.0)-SIL

▷ 실리카를 첨가하면 배합고무의 인장강도가 크게 향상되며, 인장강도의 증가폭은 실리카 첨가량에 비례한다. 실리카가 첨가되지 않은 RII-1 배합고무의 인장강도가 10.9kg/cm²인데 비해 실리카가 10phr 첨가되면 24.5kg/cm², 20phr 첨가되면 40.3kg/cm², 40phr 첨가되면 108kg/cm²로 크게 높아진다. 신율 역시 높아져서 실리카 첨가로 고무의 탄성이 크게 향상되었다. 등지 실리카를 첨가하면 표면을 처리하지 않은 실리카를 첨가하였을 때보다 인장강도의 향상이 더 두드러진다. N-GA(1.0)-SIL 등지 실리카를 10phr 첨가하면 인장강도는 38.9kg/cm²로, 20phr 첨가되면 82.4kg/cm²로, 40phr 첨가되면 181kg/cm²로 크게 강화된다. 실리카에 비해 등지 실리카를 첨가하면 인장강도가 거의 2배정도 강화된다. 신율 역시 더욱 높아져서 등지 실리카의 탄성 강화 기능이 아주 탁월하다.

31> 등지 실리카를 첨가하면 인장강도는 이처럼 현저하게 증가되지만, 모듈러스는 크게 달라지지 않는다. 실리카를 전혀 첨가하지 않은 배합고무는 인장강도가 너무 낮아 비교하지 않고, 대신 실리카와 등지 실리카를 첨가한 배합고무의 100% 모듈러스를 비교하였다. 실리카를 첨가한 RII-2, RII-3, RII-4 배합고무의 100% 모듈러스는 5.6kg/cm², 7.5kg/cm², 11kg/cm²로 실리카 첨가량이 많아질수록 높아진다. 등지 실리카를 첨가한 RII-5, RII-6, RII-7 배합고무에서도 100% 모듈러스가 7.4kg/cm², 8.6kg/cm², 14kg/cm²로 높아지나, 인장강도가 거의 2배 정도 커진 데 비하면 모듈러스의 증가 폭은 상대적으로 크지 않다. 즉 등지 실리카를 첨가하면 배합고무의 모듈러스는 조금 증가하지만, 인장강도는 아주 많이 증가하여 큰 충격에도 쉽게 파열되지 않는 질감(toughness) 성질이 크게 향상되어 탄성 증가 효과가 매우 크다.

62> 등지 실리카를 첨가하면 마모성질도 크게 개선된다. PICO로 나타낸 마모정도는 실리카를 넣지 않은 RII-1 배합고무에서 1.028g으로 크나 실리카가 40phr 첨가한 배합고무에서는 0.081g

으로 줄어든다. 등지 실리카를 40phr 첨가한 배합고무에서도 PICO 값이 역시 0.065g으로 낮아져서 등지 실리카 첨가로 인한 마모성질 개선이 뚜렷하다.

33> 실시예 4.

34> 가교 결합의 종류가 다르면 등지 실리카로서 기능이 조금 다를 수 있다. 표 3에는 N-GA(1.0)-SIL과 N-GM(1.0)-SIL이 첨가된 배합고무의 인장성질을 실리카가 결합제와 함께 첨가된 배합고무와 비교하였다. N-GM(1.0)-SIL은 GPTS-SIL과 MPTS-SIL을 반응시켜 만든 등지 실리카이다. 실리카를 첨가하지 않은 배합고무보다는 실리카를 배합한 고무에서 인장강도가 향상되고, 실리카와 함께 결합제를 넣어주면 인장강도는 더 향상된다. 그러나 등지 실리카를 넣어주면 인장강도의 증가 정도는 더 커져서 실리카와 결합제를 함께 사용한 경우보다 인장강도나 신율을 모두 더 높았다.

65> 가교 종류에 따라 서로 보강 효과가 약간 달랐다. GPTS와 APTS를 결합시킨 N-GA(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 RIII-4 배합고무에 비해 GPTS와 MPTS를 결합시킨 N-GM(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 RIII-5 배합고무의 인장강도가 약간 낮았다. 실리카와 결합제를 첨가한 RIII-3 배합고무보다 등지 실리카를 첨가한 RIII-4와 RIII-5 배합고무의 인장강도가 높다. 가교결합된 탄소사슬의 양은 서로 비슷하여 이들 첨가로 인한 인장강도의 향상 정도 차이는 가교결합의 화학적 성질 차이로 설명할 수 있다. -C-S-O- 결합으로 이어진 N-GM(1.0)-SIL 등지 실리카가 첨가된 배합고무의 인장강도와 모듈러스가 -C-N-O- 결합이 있는 N-GA(1.0)-SIL 등지 실리카 첨가 배합고무에 비해 높다는 점에서 배합중이나 가황중 분해된 일부 -C-S- 결합이 고무와 결합할 가능성도 있다. N-GM(1.0)-SIL 등지 실리카 첨가 배합고무의 신율이 낮다는 점은 이를 뒷받침한다.

표 3. 등지 실리카의 가교결합 종류가 고무의 물성에 미치는 영향

배 합 고 무	RⅢ-1	RⅢ-2	RⅢ-3	RⅢ-4	RⅢ-5
조성(phr)					
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	-	40.0	40.0	-	-
결합제 ^b	-	-	3.2	-	-
등지 실리카	-	-	-	40.0 ^c	40.0 ^d
가황성질					
최대토크(lb · in)	17.7	30.6	32.5	28.9	28.6
최소토크(lb · in)	5.1	13.3	9.4	10.8	11.3
t_{40} (분)	9.9	11.5	11.9	3.9	3.1
t_{90} (분)	12.3	34.2	16.8	24.8	16.0
공정성					
Mooney점도(lb · in)	30.1	63.5	50.2	58.9	56.3
t_{05} (분)	40.7	58.3	71.1	4.7	9.1
t_{35} (분)	54.4	79.7	92.1	10.3	13.5
인장성질					
경도(JIS A)	31.0	51.0	52.0	50.0	52.0
모듈러스(kg/cm ²)					
100%	4.7	11.0	16.0	14.0	16.0
300%	10.0	27.0	54.0	44.0	51.0
인장강도(kg/cm ²)	10.9	108.0	137.0	181.0	149.0
신율(%)	329.0	751.0	540.0	699.0	600.0
마모성질 PICO(g)	1.028	0.081	0.053	0.065	0.066

a : 용액중합 SBR

b : si-69

▷ c : N-GA(1.0)-SIL

▷ d : N-GM(1.0)-SIL

▷ 실시예 5.

▷ 등지 실리카의 고무 물성 강화 기능은 가교결합의 농도에 따라서도 달라질 수 있다. 가교결합의 갯수가 적으면 고무 분자와 엉키는 탄소사슬이 작아져 보강 효과가 작으나, 가교결합이 많으면 고무 분자와 많이 엉켜서 보강 효과가 클 수 있다. 그러나 가교결합이 지나치게 많으면 고무 분자의 끼어듦이 억제되어 강화 효과가 도리어 줄어들 수 있다. 표 4에는 가교결합량이 다른 N-GM-SIL 등지 실리카의 물성 보강 기능을 비교하였다. 등지 실리카 첨가로 인한 배합고무의 물성 증진은 가교결합량에 관계없이 뚜렷하다. 실리카 첨가 배합고무(RIV-2)의 인장강도가 110kg/cm²인데 비해, N-GM-SIL 등지 실리카가 첨가된 배합고무의 인장강도는 가교량에 관계없이 150kg/cm² 정도로 높았다. 가교결합량이 0.2mmol/g, 0.5mmol/g, 1.0mmol/g으로 크게 달라졌는데도 인장강도 향상 효과가 비슷한 것은 0.2~0.5mmol/g 정도의 가교결합만으로도 물성 보강 효과가 충분하다는 걸 뜻한다. 상당한 긴 고무 분자가 충분히 끼어들 수 있도록 실리카 알갱이와 알갱이 사이 공간이 충분하고 이들이 잘 엉킬 수 있도록 가교결합량이 많지 않아야 보강 효과 측면에서는 더 바람직하다.

74> 표 4. 등지 실리카의 가교결합량이 고무 조성물의 물성에 미치는 영향

<5>

배 합 고 무	RIV-1	RIV-2	RIV-3	RIV-4	RIV-5
조성(phr)					
고무 ^a	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	40.0	40.0	-	-	-
결합제 ^b	-	3.2	-	-	-
등지 실리카	-	-	40.0	40.0	40.0
*등지 실리카의 종류	N-GM(0.2)-SIL N-GM(0.5)-SIL N-GM(1.0)-SIL				
가황성질					
최대토크(lb · in)	33.9	24.1	31.9	30.5	28.6
최소토크(lb · in)	17.4	12.4	13.0	13.2	11.3
t ₄₀ (분)	10.3	10.8	5.9	2.8	3.1
t ₉₀ (분)	26.0	14.2	8.8	7.9	16.0
공정성					
Mooney점도(lb · in)	-	-	-	-	56.3
t ₀₅ (분)	-	-	-	-	9.1
t ₃₅ (분)	-	-	-	-	13.5
인장성질					
경도(JIS A)	51.0	52.0	50.0	51.0	52.0
모듈러스(kg/cm ²)					
100%	11.0	15.1	12.0	12.0	16.0
300%	25.7	54.2	36.4	40.0	51.0
인장강도(kg/cm ²)	102.0	110.0	157.0	169.0	149.0
신율(%)	752.0	463.0	698.0	688.0	600.0
마모성질 PICO (g)	0.071	0.0515	0.059	0.056	0.066

<76>

실시예 6.

- > 고무에 배합된 실리카가 탄성 보강재로서 기능을 발휘하기 위해서는 고무에 잘 분산되어야 한다. 실리카가 일부라도 덩어리져 있으면 고무 물성이 도리어 저하되므로 시간과 비용을 들어서라도 고무를 충분히 혼련시켜 실리카의 분산 상태를 향상시킨다.
- 8> 그러나 등지 실리카를 사용하면 실리카 표면이 유기물로 덮여 있고 알갱이가 일정한 간격을 두고 떨어져 있으므로 실리카의 분산 상태가 아주 우수하다. 도 1는 표 3에 설명된 RIII-2, RIII-3, RIII-4 배합고무의 전자현미경 사진이다. 고무에 들어 있는 실리카가 흰색 덩어리로 나타나서 실리카의 분산 상태를 쉽게 비교할 수 있다. 실시예 1에서 설명한 방법대로 같은 조건에서 배합하여도 실리카 분산상태가 크게 다르다. RIII-2 배합고무에서는 실리카 알갱이가 상당히 크고 또 많이 나타난다. si-69 결합제를 첨가한 RIII-3 배합고무에서는 실리카 알갱이가 조금 줄어들어 분산성이 향상되긴 했지만, 실리카가 아직도 상당히 많이 덩어리져 있다. 이에 비해 N-GA(1.0)-SIL 등지 실리카를 첨가한 RIII-4 배합고무에서는 실리카 알갱이가 전혀 관찰되지 않는다. 예상한 바와 같이 실리카가 모두 알갱이 단위로 분산되어서 실리카 덩어리가 관찰되지 않는다. 등지 실리카를 배합한 고무에서는 가교결합의 종류나 배합량에 관계없이 이 사진에서 보듯이 실리카 덩어리가 관찰되지 않아서 고무에서 등지 실리카의 분산성은 매우 우수하였다.

79> 실시예 7.

- 80> 대표적인 고무 제품인 타이어는 탄성체로서 충격 흡수 기능이 우수하지만, 주행중 발생하는 열에 의해서 고무 물성이 저하된다. 높은 온도에 장시간 노출되면 열노화로 탄소사슬이 끊어지므로 인장강도가 낮아져서 충격에 대한 안정성이 저하된다. 동시에 열에 의해서 부분적으로 가교반응이 진행되기도 하여 고무의 모듈러스가 높아 딱딱해지면서 탄성을 상실한다. 등

지 실리카의 첨가로 배합고무의 인장강도가 크게 향상되어도 열노화로 인한 물성저하가 아주 크다면, 타이어처럼 사용 중 열이 많이 발생하는 제품에는 등지 실리카를 적용할 수 없으므로 열노화에 따른 물성 변화를 반드시 조사하여야 한다. 표 5에는 등지 실리카 배합고무의 열노화 후 물성 조사 결과를 정리하였다. 비교를 위해 실리카만 첨가한 배합고무와 실리카와 결합제를 같이 넣어 배합한 고무의 물성도 같이 정리하였다. 배합고무의 조성은 표 4와 같아서 설명을 약한다.

- 31> 일반적으로 열노화 후 배합고무가 딱딱해지므로 모듈러스는 높아지고 인장강도는 낮아진다. 표 5에 정리한 결과에서도 이러한 경향이 그대로 나타나서, 실리카 충전제의 종류에 관계 없이 모든 배합고무에서 열노화 후 모듈러스는 높아지고 인장강도는 낮아졌다. 그러나 열노화로 인한 인장강도의 저하 비율이 어느 배합고무에서나 서로 비슷하였다. 결과적으로 등지 실리카가 배합된 고무는 초기 물성과 마찬가지로 열노화 후 물성도 역시 우수하였다. 실리카와 결합제를 같이 첨가한 배합고무(RIV-2)에서 열노화 후 인장강도가 97kg/cm²인데 비해 등지 실리카를 넣은 배합고무(RIV-3, RIV-4, RIV-5)의 인장강도는 140kg/cm² 이상으로 아주 높았다. 등지 실리카를 배합한 고무의 신율 역시 열노화 후에도 500% 이상으로 상당히 높아서, 등지 실리카가 열노화에 관계없이 고무의 탄성 보강재로서 기능이 우수하였다.

- 32> 표 5. N-GM(1.0)-SIL 등지 실리카를 첨가한 배합고무의 열노화 후 물성

배 합 고 무	RV-1	RV-2	RV-3	RV-4	RV-5
*등지 실리카의 종류	-	-	N-GM(0.2)-SIL	N-GM(0.5)-SIL	N-GM(1.0)-SIL
열노화 전					
인장성질					
경도(JIS A)	52.0	52.0	50.0	51.0	52.0
모듈러스(kg/cm²)					
100%	10.8	15.1	11.6	12.2	15.9
300%	25.7	54.2	36.4	40.0	51.3
인장강도(kg/cm ²)	102.0	110.0	157.0	169.0	149.0
신율(%)	752.0	463.0	698.0	688.0	601.0
열노화 후					
인장성질					
경도(JIS A)	56.0	55.0	53.0	54.0	55.0
모듈러스(kg/cm²)					
100%	13.7	17.6	14.9	16.6	17.7
300%	33.9	60.9	44.7	53.9	63.4
인장강도(kg/cm ²)	98.0	97.0	140.0	145.0	149.0
신율(%)	645.0	405.0	602.0	550.0	529.0

84> 실시예 8.

85> SBR 고무 외에 트럭/버스 타이어의 트레드 및 벨트에 많이 사용되는 천연고무(NR)에 대해서도 등지 실리카의 첨가 효과를 조사하였다. 표 6에는 등지 실리카가 배합된 SBR 고무와 NR 고무를 인장성질을 비교하였다. 비교를 위해 실리카만 배합한 고무와 실리카와 결합제를 같이 배합한 고무의 결과도 같이 정리하였다.

86> SBR 고무에 등지 실리카를 배합하면 실리카와 결합제를 같이 첨가한 배합고무에 비해 인장강도와 신율이 모두 높다. NR 고무에 등지 실리카를 배합하면 SBR 고무에 비해서는 항상 정도가 작긴 하지만, 인장강도는 실리카와 결합제를 같이 첨가한 고무에 비해 높다.

표 6. 등지 실리카가 배합된 SBR과 NR 고무의 인장성질

배 합 고 무	RV-1	RV-2	RV-3	RV-4	RV-5	RV-5
조성(phr)						
S-SBR ^a	137.5	137.5	137.5			
NR ^b				100.0	100.0	100.0
첨가제 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실리카	50.0	50.0	-	50.0	50.0	
결합제	-	4.0	-	-	4.0	-
등지 실리카 ^c	-	-	50.0	-	-	50.0
가황성질						
최대토크(lb · in)	37.90	37.00	35.00	60.10	47.10	43.00
최소토크(lb · in)	19.90	13.90	17.90	27.00	9.30	15.00
t_{40} (분)	6.95	8.28	3.75	9.48	8.41	3.07
t_{90} (분)	31.75	13.47	26.67	31.88	14.68	10.67
공정성						
Mooney점도(lb · in)	74.30	68.60	114.00	80.80	31.40	156.00
t_{05} (분)	15.20	35.60	6.13	8.53	10.53	1.20
t_{35} (분)	23.07	44.00	-	10.00	13.20	2.80
인장성질						
경도(JIS A)	60.0	58.0	56.0	70.0	71.0	62.0
모듈러스(kg/cm ²)						
100%	13.5	19.3	18.8	16.2	35.1	24.6
300%	33.5	66.5	80.0	48.1	126.9	142.7
인장강도(kg/cm ²)	161.0	177.0	201.0	217.0	297.0	319.0
신율(%)	838.0	540.0	560.0	659.0	556.0	532.0

a : 용액 중합 SBR

b : 천연고무

31> c : N-GA(1.0)-SIL

【발명의 효과】

92> 본 발명의 실리카는 고무의 물성 보강재로서 인장강도와 신율을 크게 향상시켜 고무 조성물의 탄성을 향상시킨다. 이로 인해 충격에 대한 안정성과 내열성이 우수해야 하는 고무 제품에는 실리카가 첨가되어, 수명과 안정성의 향상을 기할 뿐 아니라 수명 연장으로 인한 에너지와 자원 절약에 크게 기여한다. 실리카 알갱이를 적당한 길이의 탄소사슬로 결합시켜 만든 망상구조의 등지 실리카는 고무 제품의 물성, 특히 인장강도를 크게 향상시킨다. 가황반응중 유동 상태의 고무 분자가 실리카 사이에 끼어들어 가황되므로 실리카 알갱이와 서로 엉키게 되어 실리카에 의한 인장강도 증진 효과가 극대화된다. 이뿐 아니라 무기물질인 실리카가 고무에 잘 섞이지 않아 초래되는 물성의 불균일성도 등지 실리카를 사용하면 완벽하게 해소할 수 있다. 실리카 알갱이 표면이 유기물인 탄소사슬로 덮여 있고 망상구조로 연결된 실리카 알갱이 사이에 고무 분자가 끼이게 되므로 실리카 알갱이의 분산성이 극대화된다. 배합고무에 첨가되는 가황촉진제와 활성화제 등이 실리카 표면의 극성 관능기에 흡착되기 때문에, 실리카 첨가량이 많아지면 고무 첨가제의 손실을 보충하기 위해 첨가제 사용량을 늘려 배합한다. 그러나 등지 실리카를 사용하면 실리카 표면의 극성 관능기가 실란에 의해 이미 차폐되었기 때문에 등지 실리카를 많이 첨가하더라도 첨가제의 사용량을 증대시킬 필요가 없다. 반응하지 않은 첨가제는 추가 반응을 유발하여 고무 물성을 저하시키고, 높은 온도에 노출되면 증발하여 환경오염을 초래하지만, 등지 실리카를 사용하면 가황촉진제 등 고가의 첨가제를 과다하게 사용하지 않아도 되므로 고무 제품의 원가 절감과 함께 환경 보존에도 크게 기여할 수 있다. 실리카의 분산성 향상과 보강 효과 증대를 위해 첨가되는 유기 실란계 결합제는 배합과정에서 에탄올이 생성

되어 작업성을 저하시킨다. 뿐만 아니라 배합온도가 170℃보다 높으면 가교결합이 일부 분해되면서 가황반응이 진행되어 실리카가 잘 분산되도록 충분히 배할할 수 없다. 이에 비해 등지 실리카를 사용하면 제조과정에서 안정한 탄소사슬로 실리카 알갱이가 서로 결합되었기 때문에 배합과정에서 유해 물질의 발생이나 분해 등을 우려하지 않아도 된다는 점에서 매우 바람직하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

실리카 표면에 발달된 실라놀기와 에폭시, 아민, 이민, 할로젠원자, 티올, 히드록시기로 이루어진 군에서 선택된 관능기를 가진 알콕시 실란을 반응시켜 표면에 관능기를 도입한 후, 이를 다시 반응시켜 또는 탄소사슬 양끝에 디이소시아네이트, 할로젠원자, 에스테르기가 붙어 있는 결합제를 실리카와 반응시켜 얻어진, 탄소사슬을 통해 실리카 알갱이가 3차원적인 망상구조로 가고 결합된 등지 실리카.

【청구항 2】

실리카 표면에 발달된 실라놀기와 에폭시, 아민, 이민, 할로젠원자, 티올, 히드록시기로 이루어진 군에서 선택된 관능기를 가진 알콕시 실란을 반응시켜 표면에 관능기를 도입한 후, 이를 다시 반응시켜 또는 탄소사슬 양끝에 디이소시아네이트, 염소, 에스테르기가 붙어 있는 결합제를 실리카와 반응시켜 탄소사슬을 통해 실리카 알갱이가 3차원적인 망상구조로 가고 결합된 등지 실리카의 제조방법.

【청구항 3】

제 2항에 있어서 에폭시, 아민, 이민, 할로젠원자, 티올, 히드록시기로 이루어진 군에서 선택된 관능기가 있는 알콕시 실란을 톨루엔, 자일렌, 옥탄, 부탄올 등 용매 1℃에 1~100g을 녹여 실리카와 혼합한 후, 40~150℃에서 환류 가열하여 1차 결합시키고, 실란이 결합된 실

리카를 서로 당량비로 섞어 40~150℃에서 환류 가열하여 실리카 g당 실란이 0.05~2.0mmol 담지되는 등지 실리카의 제조방법

【청구항 4】

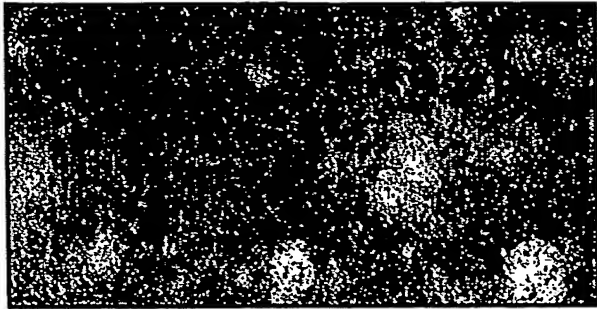
탄소수가 6~18개 범위의 탄화수소 양끝에 디이소시아네이트, 할로겐원자, 에스테르기가 붙어 있는 결합제 1~100g을 제 2항 기재의 용매 1℃에 녹여 실리카와 혼합한 후, 40~150℃에서 환류 가열하여 단일 조작으로 실리카 g당 실란이 0.05~2.0mmol 담지되는 등지 실리카의 제조방법

【청구항 5】

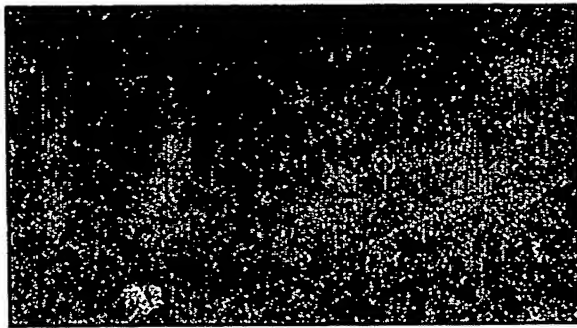
천연고무, 스티렌-부타디엔 고무와 부타디엔 고무 등 합성고무를 단독 또는 혼합한 원료 고무 100phr에 대해 산화아연, 스테아린산, 가황촉진제, 활성화제, 지연제 등과 함께 등지 실리카를 5~100중량비로 배합하여, 인장강도가 강화된 고무 조성물의 제조방법.

【도면】

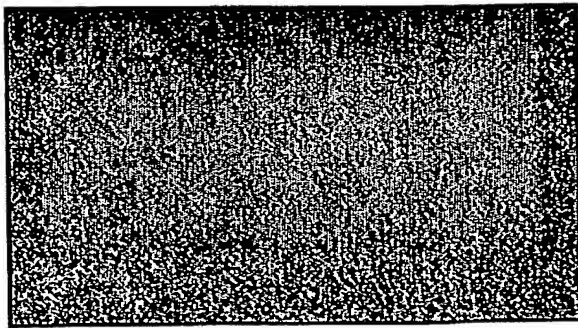
【도 1】



(1) : 실리카 단독 배합고무



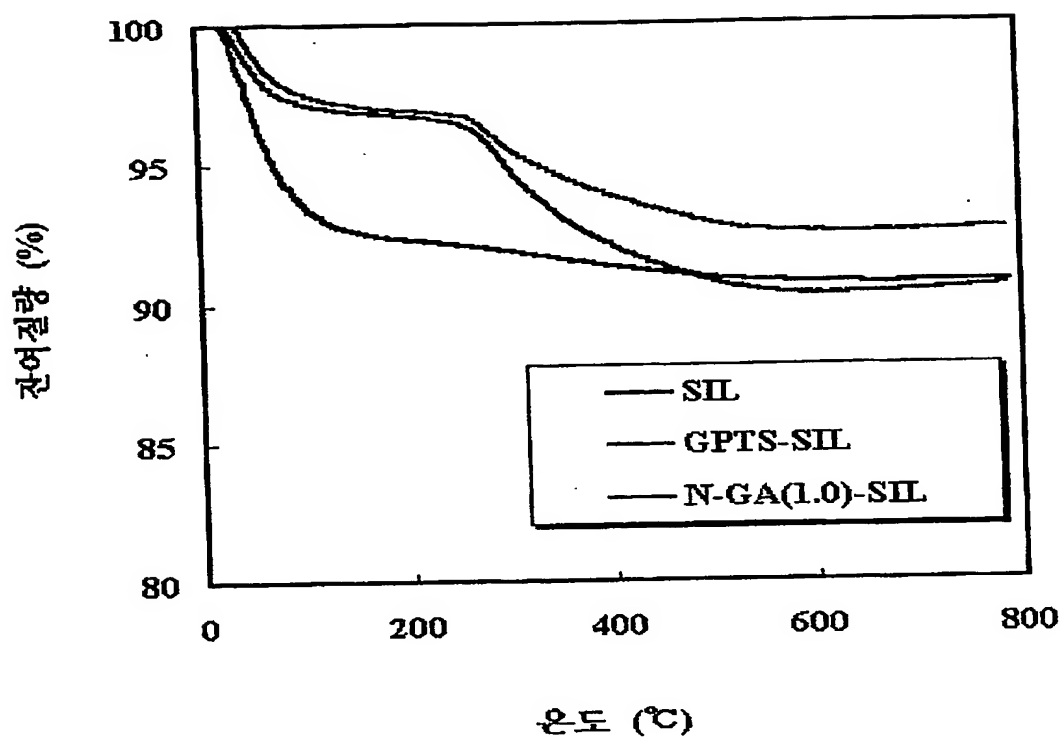
(2) : 실리카와 결합제가 같이 첨가된 배합고무



(3) : N-GA(1.0)-SIL등지 실리카가 첨가된 배합고무

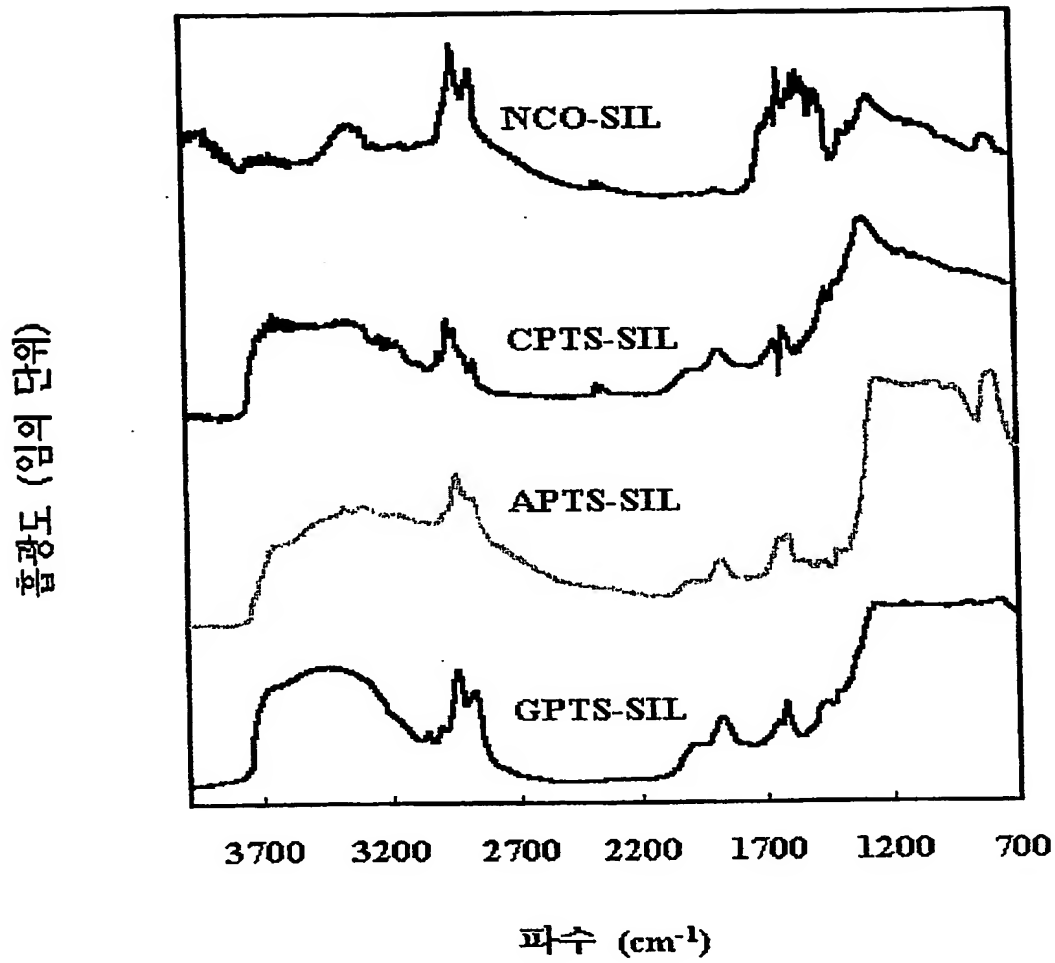
【도 2】

SIL, GPTS-SIL and N-GA(1.0)-SIL의 TG 곡선



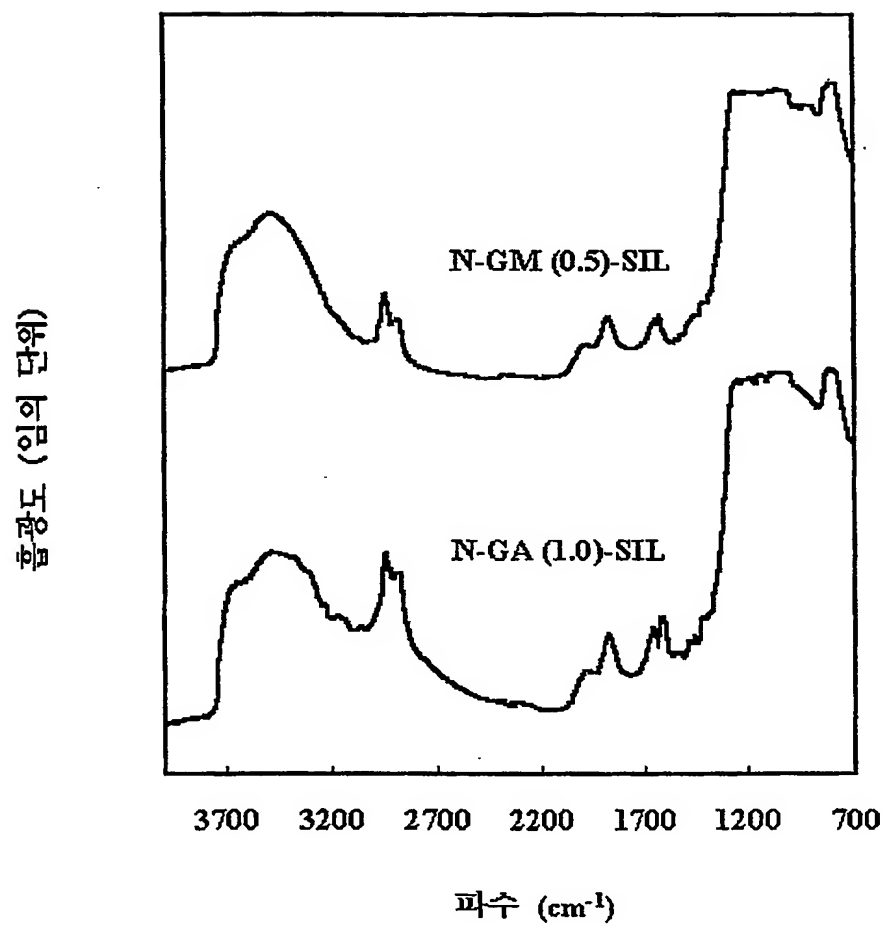
【도 3】

등지 실리카의 IR 스펙트럼



【도 4】

등지 실리카의 IR 스펙트럼



【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.13
【제출인】	
【성명】	서곤
【출원인코드】	4-1998-016257-4
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	신용길
【대리인코드】	9-1998-000266-2
【포괄위임등록번호】	2000-059280-9
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0004453
【출원일자】	2003.01.23
【심사청구일자】	2003.01.23
【발명의 명칭】	고무 조성물의 인장강도를 향상시키는 동지실리카 및 그의 제 조방법
【제출원인】	
【발송번호】	1-5-2003-0009838-87
【발송일자】	2003.02.13
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	대리인
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【대리인】	
【성명】	신용길
【대리인코드】	9-1998-000266-2
【포괄위임등록번호】	2000-059280-9
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규 정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 신용길 (인)

00030004453

출력 일자: 2004/5/6

【수수료】

【보정료】 11,000 원

【기타 수수료】 원

【합계】 11,000 원

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.